

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. August 2005 (04.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/070912 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 307/60, C08F 2/22, C14C 11/00, D06M 13/10, D21H 17/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000308

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Januar 2005 (14.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102004003261.0 21. Januar 2004 (21.01.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF Aktiengesellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DYLLICK-BRENZINGER, Rainer [DE/DE]; Carl-Goerdeler-Strasse 16, 67346 Speyer (DE). LEYRER, Reinhold, J. [DE/DE]; Wasgauring 4, 67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). BROCKMEYER, Andreas [DE/DE]; Am Hartenauer Feld 10, 64404 Bickenbach (DE). SCHMID, Markus [DE/DE]; Rieslingweg 2, 67146 Deidesheim (DE). ETTL, Roland [DE/DE]; Berliner Str. 23, 68775 Ketsch (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF Aktiengesellschaft; 67056 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: AQUEOUS POLYMER DISPERSIONS CONTAINING ALKENYL SUCCINIC ACID ANHYDRIDES, METHODS FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: ALKENYLBERNSTEINSÄUREANHYDRIDE ENTHALTENDE WÄSSRIGE POLYMERDISPERSIONEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

WO 2005/070912 A1

(57) **Abstract:** The invention relates to aqueous polymer dispersions containing alkenyl succinic acid anhydrides. Said polymer dispersions can be obtained by miniemulsion polymerisation of hydrophobic monoethylenically unsaturated monomers in the presence of alkenyl succinic acid anhydrides. The invention also relates to methods for producing such polymer dispersions by polymerising hydrophobic monomers according to a miniemulsion polymerisation in the presence of at least one alkenyl succinic acid anhydride, and optionally one alkyl diketene. The invention further relates to the use of the aqueous polymer dispersions containing alkenyl succinic acid anhydrides obtained in this way, as pulp and surface sizing agents for paper, and for hydrophobing leather, natural and/or synthetic fibres, and textiles.

(57) **Zusammenfassung:** Alkenylbersteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen, die erhältlich sind durch Miniemulsionspolymerisation von hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Alkenylbersteinsäureanhydriden, Verfahren zur Herstellung solcher Polymerdispersionen durch Polymerisieren von hydrophoben Monomeren nach Art einer Miniemulsionspolymerisation in Gegenwart mindestens eines Alkenylbersteinsäureanhydrids und gegebenenfalls eines Alkyldiketens, und Verwendung der so erhältlichen Alkenylbersteinsäureanhydride enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen als Masse- und Oberflächenleimungsmittel für Papier sowie zur Hydrophobierung von Leder, natürlichen und/oder synthetischen Fasern und Textilien.

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung durch Emulgieren von Alkenylbernsteinsäureanhydriden in Wasser in Gegenwart von Stabilisatoren unter Einwirkung von Scherkräften, und Verwendung der so erhältlichen wässrigen Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltenden Dispersionen als Leimungsmittel für Papier, als Hydrophobierungsmittel für Leder, natürliche und/oder synthetische Fasern und Textilien.

10 Die Verwendung wässriger Alkenylbernsteinsäureanhydrid-Emulsionen, die mit Hilfe von Stärke stabilisiert sind, als Masseleimungsmittel für Papier und Papierprodukte ist bekannt, vgl. EP-A-0 609 879, EP-A-0 593 075 und US-A-3,102,064. Solche Emulsionen sind jedoch nicht lagerstabil, weil die Anhydridgruppen der Alkenylbernsteinsäureanhydride in Gegenwart von Wasser hydrolysiert. Die Stabilität von wässrigen Alkenylbernsteinsäureanhydrid-Emulsionen ist von mehreren Faktoren abhängig, z.B. von der Reinheit der Anhydride, der Menge der zur Stabilisierung verwendeten Stärke, 15 der Teilchengröße der emulgierten Alkenylbernsteinsäureanhydride, dem pH-Wert der wässrigen Emulsion sowie der Temperatur bei der Lagerung der Emulsionen. In der Praxis müssen daher Alkenylbernsteinsäureanhydrid-Emulsionen unmittelbar nach ihrer Herstellung zur Masseleimung von Papier eingesetzt werden. Einen Überblick 20 über die Leimung mit Alkenylbernsteinsäureanhydriden geben beispielsweise C.E. Farley und R.B. Wasser in The Sizing of Paper, Second Edition, (3), Sizing With Alkenyl Succinic Anhydride, TAPPI PRESS, 1989, ISBN 0-89852-051-7.

25 Aus der DE-A 102 48 879 sind Alkyldiketene enthaltende wässrige Polymerdispersionen bekannt, die durch Miniemulsionspolymerisation von hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren wie Styrol, Acrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäureestern in Gegenwart von Alkyldiketenen erhältlich sind. Um solche Polymerdispersionen herzustellen, emulgiert man zunächst eine organische Phase, die mindestens ein Alkyldiketen und mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer gelöst enthält, in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase mit 30 Hilfe mechanischer Emulgierzvorrichtungen unter Bildung einer Miniemulsion mit der Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm, wobei mindestens eine der beiden Phasen zusätzlich einen Radikale bildenden Polymerisationsinitiator enthält oder ein Polymerisationsinitiator zur Miniemulsion zugesetzt wird, und polymerisiert anschließend die Monomeren der Miniemulsion. Die Teilchengröße der 35 dispergierten Polymeren und der dispergierten Alkyldiketene beträgt in diesen Dispersionen beispielsweise 50 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 200 nm. Die so erhältlichen Alkyldiketene enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen werden als Leimungsmittel 40 für Papier, als Hydrophobierungsmittel für Leder, natürliche und/oder synthetische Fa-

sern und Textilien verwendet. Die Lagerstabilität der Dispersionen ist noch verbessungsbedürftig.

Die Herstellung von Miniemulsionen ist bekannt. Hierunter werden besonders feinteilige Emulsionen von hydrophoben Monomeren in Wasser verstanden. Die Teilchengröße der in der wässrigen Phase emulgierten Monomeren liegt im Nanometer-Bereich, z.B. bei 5 bis 500 nm. Um beispielsweise eine Miniemulsion von Styrol in Wasser herzustellen, lässt man zur Homogenisierung auf eine Mischung aus Styrol, einem oberflächenaktiven Mittel wie Natriumdodecylsulfat und einem hydrophoben Bestandteil wie Hexadecan oder Ollvenöl, Ultraschall einwirken. Man erhält auf diese Weise stabile Miniemulsionen von Styrol in Wasser mit einem mittleren Teilchendurchmesser des emulgierten Styrols von beispielsweise 78 bis 102 nm, vgl. K. Landfester, Macromol. Rapid Commun. Vol. 22, 896 - 936 (2001). Diese Emulsionen können im Idealfall unter Erhalt der Teilchengröße der emulgierten Monomertröpfchen zu Polymerlatices polymerisiert werden. Bei der Miniemulsionspolymerisation ist es möglich, wasserunlösliche Verbindungen wie Alkydharze oder Pigmente in die entstehenden Latices einzuarbeiten.

Aus der WO 04/037867 ist außerdem bekannt, Alkyldiketene enthaltende wässrige Dispersionen durch Miniemulsionspolymerisation von hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Alkyldiketenen und wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polysacchariden herzustellen. Diese Dispersionen werden ebenfalls als Leimungsmittel für Papier sowie zur Hydrophobierung von Leder, natürlichen und/oder synthetischen Fasern und Textilien verwendet.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Formulierungen auf Basis von Alkenylbernsteinsäureanhydriden zur Verfügung zu stellen, die gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten wässrigen Alkenylbernsteinsäureanhydrid-Emulsionen eine verbesserte Stabilität aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen, die erhältlich sind durch Miniemulsionspolymerisation von hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Alkenylbernsteinsäureanhydriden.

Solche Polymerdispersionen sind beispielsweise erhältlich durch Emulgieren einer organischen Phase, die

- mindestens ein Alkenylbernsteinsäureanhydrid und
- mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer

gelöst enthält, in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase mit Hilfe mechanischer Emulgierverfahren unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm, wobei mindestens eine der beiden Phasen zusätzlich einen Radikale bildenden Polymerisations-
5 initiator enthält oder ein Polymerisationsinitiator zur Miniemulsion zugesetzt wird, und Polymerisieren der Monomeren der Miniemulsion. Die Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen sind durch Polymerisation der oben be- schriebenen Miniemulsionen erhältlich, die z.B. durch Emulgieren der organischen Phase in der wässrigen Phase durch Einwirkung von Ultraschall oder mit Hilfe von
10 Hochdruckhomogenisatoren hergestellt werden.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Alkenyl-bernsteinsäureanhydride enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen, wobei man hydrophobe Monomere nach Art einer Miniemulsionspolymerisation in Gegenwart mindestens eines Alkenylbernsteinsäureanhydrids polymerisiert. Die Miniemulsionspoly-
15 merisation erfolgt vorzugsweise zusätzlich in Gegenwart mindestens eines wasserlösli- chen und/oder wasserquellbaren Polysaccharids. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen erfolgt beispielsweise so, dass man eine organische Phase, die
20

- mindestens ein Alkenylbernsteinsäureanhydrid und
- mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer

gelöst enthält, in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase mit Hilfe mechanischer Emulgierzweckungen unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm emul-
25 giert und die Monomeren der Miniemulsion in Gegenwart mindestens eines wasserlös- lichen und/oder wasserquellbaren Polysaccharids und mindestens eines Polymerisati- onsinitsiators polymerisiert.

30 Alkenylbernsteinsäureanhydride sind bekannte Verbindungen. Wie aus den zum Stand der Technik angegebenen Literaturstellen, TAPPI PRESS 1989, EP-A-0 609 879, EP- A-0 593 075 und US-A-3,102,064 hervorgeht, werden wässrige Emulsionen von Alke- nylbernsteinsäureanhydriden als Masseleimungsmitel für Papier verwendet. Sämtliche
35 Alkenylbernsteinsäureanhydride, die bisher für diese Anwendung in der Literatur be- schrieben und in der Praxis für diesen Zweck eingesetzt worden sind, können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltenden Polymerdispersionen eingesetzt werden.
40 Für die Masseleimung von Papier geeignete Alkenylbernsteinsäureanhydride enthalten in der Alkenylgruppe einen Alkylenrest mit mindestens 6 C-Atomen, vorzugsweise ei- nen C₁₄- bis C₂₄-Olefinrest. Besonders bevorzugte Alkenylbernsteinsäureanhydride

enthalten 16 bis 22, meistens 16 bis 18 C-Atome in der Alkenylgruppe. Alkenyl-bernsteinsäureanhydride (= alkenyl succinic anhydride, üblicherweise und auch im folgenden Text mit "ASA" abgekürzt) sind beispielsweise aus α -Olefinen zugänglich, die zunächst isomerisiert werden. Das bei der Isomerisierung erhaltene Reaktionsprodukt -

5 meistens ein Gemisch aus verschiedenen Isomeren - wird danach mit einem Überschuß an Maleinsäureanhydrid nach Art einer En-Reaktion zu ASA umgesetzt. Beispiele für substituierte Bernsteinsäureanhydride (ASA) sind Decenylbernsteinsäureanhydrid, Octenylbernsteinsäureanhydrid, Dodecenylbernsteinsäureanhydrid und n-Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid. Die einzelnen isomeren Alkenylbernsteinsäureanhydride können unterschiedliche Leimungswirkung aufweisen. So sind beispielsweise 2- und 3-Hexadecenylbernsteinsäureanhydride als Masseleimungsmittel nicht so wirksam wie die isomeren 4-, 5-, 6-, 7- und 8-Hexadecenylbernsteinsäureanhydride. Besonders wirksam als Leimungsmittel ist 7-Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid. ASA aus Octadecenen und Maleinsäureanhydrid zeigen ein ähnliches Wirkungsprofil wie

10 die isomeren Hexadecenylbernsteinsäureanhydride. Von den ASA aus Octadecen-Isomeren ist 8-Octadecenyl-bernsteinsäureanhydrid das wirksamste Leimungsmittel, gefolgt von den 9- und 7-Octadecenylbernsteinsäureanhydriden. Beispiele für weitere geeignete ASA sind die Reaktionsprodukte von 7-Tetradecen, Eicosenen und Docosenen mit Maleinsäureanhydrid.

15

20 Die Miniemulsionspolymerisation ist beispielsweise in der eingangs genannten Literaturstelle Macromol. Rapid Commun., Vol. 22, 896 - 936 (2001) ausführlich beschrieben. Das wesentliche Merkmal dieses Polymerisationsverfahrens besteht darin, dass man eine organische Phase besonders feinteilig in einer wässrigen Phase verteilt, die

25 ein oberflächenaktives Mittel zur Stabilisierung der Emulsion enthält. Der mittlere Teilchendurchmesser der in der wässrigen Phase emulgierten Teilchen liegt beispielsweise in dem Bereich von 50 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 200 nm und insbesondere bei 50 bis 150 nm. Bei der Miniemulsionspolymerisation ändert sich die Teilchengröße der emulgierten Teilchen während der Polymerisation im Idealfall praktisch nicht, so

30 dass die mittlere Teilchengröße der Polymeren, die in den wässrigen Polymerdispersionen vorliegen, ebenfalls in dem für die emulgierte organische Phase angegebenen Bereich liegt. Neben der reinen Miniemulsionspolymerisation wird in der Praxis als Konkurrenzreaktion auch eine Emulsionspolymerisation beobachtet.

35 Derart kleine Teilchengrößen von höchstens 500 nm erreicht man, wenn man die zur Herstellung der Emulsion eingesetzte organische Phase mit Hilfe mechanischer Emulgierverfahren emulgiert. Solche Verfahren sind bekannt. Sie werden beispielsweise ausführlich beschrieben von H. Schubert et al., in Mischen und Rühren – Grundlagen und moderne Verfahren für die Praxis, VDI-Tagung, 23./24.11.1988, Baden-Baden,

40 unter Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Emulgiertechnik. Bei den mechanischen Emulgierverfahren werden als Apparaturen beispielsweise Hochdruckhomogenisatoren, Ultraschall erzeugende Vorrichtungen, Microfluidizer, Rotor-Stator-Apparate, Tay-

lor-Reaktoren, Clette-Zellen, Strahldüsen und mit Membrantechnik arbeitende Apparaturen eingesetzt. Das wesentliche Prinzip dieser Vorrichtungen beruht darauf, dass in ihnen kurzfristig hohe Scherfelder aufgebaut werden. Das Emulgieren der organischen Phase in der wässrigen Phase erfolgt vorzugsweise mit Hilfe von Ultraschall erzeugenden Vorrichtungen oder mit Hilfe von Hochdruckhomogenisatoren.

Geeignete hydrophobe monoethylenisch ungesättigte Monomere, die nach Art einer Miniemulsionspolymerisation polymerisiert werden können, sind beispielsweise Monomere aus der Gruppe Styrol, Methylstyrol, C₂- bis C₂₈-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, Vinylester von C₁- bis C₁₈-Carbonsäuren, Acrylnitril und Methacrylnitril. Bevorzugt verwendete Monomere aus dieser Gruppe sind Styrol, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat und Acrylnitril oder Mischungen dieser Monomeren.

Die hydrophoben Monomeren können zur Modifizierung der Eigenschaften der entstehenden Minipolymerdispersionen gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen an hydrophilen Monomeren eingesetzt werden. Die hydrophilen Monomeren werden jedoch höchstens in einer solchen Menge eingesetzt, dass die entstehenden Copolymerate in Wasser bei einer Temperatur von 20°C und einem pH von 2 eine Löslichkeit von höchstens 10 g/l, vorzugsweise 1 g/l haben. Geeignete hydrophile Verbindungen gehören beispielsweise zu der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Vinylether, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure und/oder Maleinsäureanhydrid. Bevorzugte hydrophile Monomere sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Maleinsäureanhydrid und/oder Maleinsäure.

Die hydrophoben Monomeren können auch gegebenenfalls zusammen mit Verbindungen eingesetzt werden, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, z.B. Divinylbenzol, Butadien, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butandioldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Pentaerythrittriallylether, Methylenbisacrylamid, Hexandioldimethacrylat, Trimethylopropantriacrylat, Diallylether, Triallylamin und/oder Allylacrylat. Diese Verbindungen werden bekanntermaßen als Vernetzer bei Polymerisationsreaktionen verwendet. Sie führen auch bei der Miniemulsionspolymerisation zu einer Vernetzung der aus den oben genannten hydrophoben Monomeren und den gegebenenfalls eingesetzten hydrophilen Monomeren entstehenden Polymerate. Falls Vernetzer mit verwendet werden, so beträgt die Menge an Vernetzer beispielsweise 0,001 bis 10, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren. Die Vernetzer können je nach Löslichkeit zu der wässrigen oder der organischen Phase auf einmal, portionsweise

oder in Zulauffahrweise dosiert werden. Man kann sie auch der Miniemulsion vor oder während der Polymerisation zusetzen.

Eine weitere Variation der Eigenschaften der Polymeren kann dadurch erzielt werden,

5 dass man die Miniemulsionspolymerisation in Gegenwart von Reglern durchführt. Dazu gibt man vorzugsweise zur organischen Phase vor der Emulgierung oder zur Mini-emulsion zu Beginn der Polymerisation oder während der Polymerisation mindestens einen Regler auf einmal, in Portionen oder in Zulauffahrweise zu. Falls Regler eingesetzt werden, betragen die Mengen beispielsweise 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 2

10 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren.

Um eine Miniemulsion zu stabilisieren, verwendet man bei der Herstellung dieser Emulsionen gegebenenfalls eine nichtpolymerisierbare hydrophobe Verbindung, z.B. einen Kohlenwasserstoff, einen Alkohol mit 10 bis 24 C-Atomen, hydrophobe Polymere mit Molmassen Mw <10000, Tetraalkylsilane und/oder Mischungen der genannten Verbindungen. Beispiele für solche Stabilisatoren sind Hexadecan, Olivenöl, Polystyrol mit einer Molmasse Mw von 500 bis 5000, Siloxane mit einer Molmasse Mw von 500 bis 5000, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol und/oder Behenylalkohol sowie wasserunlösliche Acrylate und Methacrylate wie Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Palmitylacrylat, Palmitylmethacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Behenylacrylat und/oder Behenylmethacrylat.

Die organische Phase, die zur Herstellung der Miniemulsionen in der wässrigen Phase emulgiert wird, enthält beispielsweise 45 bis 95, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Monomeren und gegebenenfalls andere Monomere sowie 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% mindestens eines Alkenylbernsteinsäureanhydrids. Falls erforderlich, kann die organische Phase 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% einer nichtpolymerisierbaren hydrophoben Verbindung enthalten.

30 Die wässrige Phase, die zur Herstellung der Miniemulsionen eingesetzt wird, besteht aus Wasser und enthält gegebenenfalls ein oberflächenaktives Mittel, das die bei der Emulsion der organischen Phase in der wässrigen Phase gebildeten feinteiligen Monomertröpfchen stabilisiert sowie gegebenenfalls ein wasserlösliches und/oder was-
35 serquellbares Polysaccharid. Das oberflächenaktive Mittel ist beispielsweise in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, in der wässrigen Phase, der organischen oder in beiden Phasen vorhanden. Es wird vorzugsweise vor dem Emul-
gieren zur wässrigen Phase zugegeben. Man kann prinzipiell alle oberflächenaktiven Mittel verwenden. Bevorzugt eingesetzte oberflächenaktive Mittel sind anionische Ver-
40 bindungen. Beispiele für geeignete oberflächenaktive Mittel sind Natriumlaurylsulfat, Natriumdodecylsulfat, Natriumhexadecylsulfat, Natriumdioctylsulfosuccinat und/oder Additionsprodukte von 15 bis 50 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C₁₂- bis C₂₂-Alkohols.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die organische Phase aus einer Lösung, einer binären oder polynären Mischung und/oder einer Dispersion, die

5 - mindestens ein C₁₄- bis C₂₂-Alkenylbernsteinsäureanhydrid,
- mindestens ein Monomer aus der Gruppe Styrol, Methylstyrol, C₂- bis C₂₈-
Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-
Atomen und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, Vinylester von C₁- bis
C₁₈-Carbonsäuren, Acrylnitril und Methacrylnitril, und
10 - mindestens einen Kohlenwasserstoff, einen Alkohol mit 10 bis 24 C-Atomen,
hydrophobe Polymere mit Molmassen Mw <10000, Tetraalkylsilane und/oder Mi-
schungen der genannten Verbindungen

enthält.

15 Falls die Monomeren in Gegenwart von ASA nicht vollständig miteinander mischbar
sind, entstehen binäre, ternäre oder polynäre Mischungen oder Dispersionen, die dann
in der wässrigen Phase emulgiert werden. Dies ist besonders dann der Fall, wenn die
organische Phase außer hydrophoben noch hydrophile Monomere enthält. Besonders
20 bevorzugt wird eine Verfahrensweise, bei der die organische Phase aus einer Lösung
besteht, die

- mindestens ein C₁₆/C₁₈-Alkenylbernsteinsäureanhydrid und
- Styrol, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat und/oder Acrylnitril

25 enthält.

Wie bereits erwähnt, kann die Polymerisation außerdem in Gegenwart mindestens
eines Polysaccharids durchgeführt werden. Die in Betracht kommenden Polysaccha-
30 ride sind wasserlöslich oder wasserquellbar. Sie werden beispielsweise beschrieben
in Römpf, Chemie Lexikon 9. Auflage, Band 5, Seite 3569 oder in Houben-Weyl,
Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/2 Kapitel IV Umwandlung
von Cellulose und Stärke von E. Husemann und R. Werner, Seiten 862 - 915 und in
Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage, Band 28, Seiten 533 ff
35 unter Polysaccharides.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen ASA enthaltenden wässrigen Polymer-
dispersionen eignen sich beispielsweise alle Arten von Stärken, z.B. sowohl Amylose
als auch Amylopektin, native Stärken, hydrophob oder hydrophil modifizierte Stärken,
40 anionische Stärken, kationisch modifizierte Stärken, abgebaute Stärken, wobei der
Stärkeabbau beispielsweise oxidativ, thermisch, hydrolytisch oder enzymatisch vor-
genommen werden kann und wobei für den Stärkeabbau als Stärke sowohl native als

auch modifizierte Stärken eingesetzt werden können, Dextrine, vernetzte, wasserlösliche Stärken, die wasserquellbar sind, werden beispielsweise beschrieben in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage, Band 33, vgl. Stärke, Seiten 735 - 737. Übliche Vernetzer für die Herstellung solcher Stärken sind z.B. POCl_3 ,

5 Epichlorhydrin und gemischte Anhydride. Weitere Beispiele für Polysaccharide sind Glykogene, Inuline, Chitine, Chitosane, Pektine, wasserlösliche Cellulosederivate wie Carboxalkylcellulosen, Cellulosesulfat, Cellulosephosphorsäureester, Celluloseformiat und Hydroxiethylcellulosen, Hemicellulosen wie Xylane, Mannane, Galactane, Glycoproteine und Mucopolysaccharide.

10

Vorzugsweise setzt man native Stärken ein, die beispielsweise mit Hilfe eines Stärkeaufschlusses in eine wasserlösliche Form überführt werden können, kationische Stärke, vorzugsweise kationisch modifizierte Kartoffelstärke sowie anionisch modifizierte Stärken wie oxidierte Kartoffelstärke. Besonders bevorzugt werden anionisch modifizierte Stärken, die einem Molekulargewichtsabbau unterworfen wurden. Der Molekulargewichtsabbau der Stärken wird vorzugsweise enzymatisch durchgeführt. Die mittlere Molmasse der abgebauten Stärken beträgt beispielsweise 500 bis 100 000, vorzugsweise 1000 bis 30 000. Die abgebauten Stärken haben beispielsweise eine Intrinsic-Viskosität η_i von 0,04 bis 0,5 dl/g. Solche Stärken werden beispielsweise in der EP-

15 B-0 257 412 und in der EP-B-0 276 770 beschrieben. Sofern man eine Stärke als Schutzkolloid verwendet, setzt man beispielsweise auf ein Gewichtsteil ASA 1 bis 9, vorzugsweise 3 bis 5 Gewichtsteile mindestens einer Stärke ein.

20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen ASA enthaltenden Polymerdispersionen erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren

25 Polysaccharids. Es kann beispielsweise in einer wässrigen Lösung - gegebenenfalls zusammen mit mindestens einem Polymerisationsinitiator - vorgelegt und auf eine Temperatur erhitzt werden, bei der die Polymerisation der Monomeren erfolgt, z.B. bei einer Temperatur bis 40°C, z.B. in dem Temperaturbereich von -20 bis +40°C,

30 vorzugsweise 0 bis 20°C. Zu dieser Lösung gibt man dann die Miniemulsion, so dass die in der Miniemulsion enthaltenen Monomeren polymerisieren. Man kann jedoch auch so verfahren, dass man die Miniemulsion in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen Polysaccharids herstellt und die Miniemulsion dann der Polymerisation unterwirft, indem man sie auf eine Temperatur erhitzt, bei der die darin enthaltenen 35 oder nachträglich zugesetzten Polymerisationsinitiatoren freie Radikale bilden. Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die organische Phase

40 - mindestens ein Alkenylbersteinsäureanhydrid und
- mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer gelöst.

Vorzugsweise wird dann in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase, die mindestens ein wasserlösliches und/oder wasserquellbares Polysaccharid enthält, mit Hilfe mechanischer Emulgierzvorrichtungen unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 5 500 nm emulgiert. Anschließend polymerisiert man die Monomeren der Miniemulsion in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators.

Vorzugsweise wird die Miniemulsion mit einer wässrigen Lösung gemischt, die eine abgebaute Stärke enthält und darin polymerisiert. Besonders bevorzugt ist eine Arbeitsweise, bei der man die Miniemulsion kontinuierlich oder portionsweise mit der wässrigen Lösung eines Polysaccharids mischt und darin polymerisiert. In Abhängigkeit von den jeweils verwendeten Polymerisationsinitiatoren kann man die Polymerisation z.B. bei Temperaturen bis zu 40°C durchführen. Da die Hydrolysegeschwindigkeit von ASA bei Temperaturen oberhalb von 40°C in Gegenwart von Wasser relativ hoch ist, empfiehlt es sich, die Polymerisation der Monomeren der Miniemulsion bei Temperaturen unterhalb von 40°C, vorzugsweise unterhalb von 30°C durchzuführen. In den meisten Fällen polymerisiert man in dem Temperaturbereich von 0 bis 20°C. Die Polymerisation kann prinzipiell auch bei Temperaturen unterhalb von 0°C vorgenommen werden, sofern das im System enthaltene Wasser nicht gefriert, die übrigen Komponenten nicht kristallisieren und die Miniemulsion stabil ist. Die Minimaltemperatur für die Polymerisation wird im Wesentlichen durch die Gefrierpunktsdepression des Wassers bestimmt, die die darin gelösten Bestandteile der wässrigen Phase und der Miniemulsion verursachen. Außerdem ist es möglich, der wässrigen Phase zur Gefrierpunktserniedrigung Salze wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid, Ammoniumsulfat und/oder Ammoniumchlorid bzw. organische Lösemittel zuzusetzen, die ebenfalls eine Gefrierpunktserniedrigung des Wassers bewirken, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Polyethylenglykol mit Molmassen bis zu 2000, Trimethylolpropan und/oder Glyzerin.

Um die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen herzustellen, verfährt man beispielsweise so, dass man zu einer wässrigen Lösung, die gegebenenfalls einen Emulgator und ein wasserlösliches und/oder wasserquellbares Polysaccharid und gegebenenfalls mindestens einen Polymerisationsinitiator enthält und die eine Temperatur in dem Bereich von z.B. 0 bis 20°C hat, die Miniemulsion kontinuierlich oder portionsweise mit einer Geschwindigkeit dosiert, dass man die Temperatur des Reaktionsgemisches kontrollieren kann, indem man die Polymerisationswärme durch Kühlung abführt. Bei kleineren Ansätzen kann man die Miniemulsion auch auf einmal zu der obengenannten wässrigen Lösung zugeben. Die Temperatur der Miniemulsion wird dabei zweckmäßigerweise der Temperatur angepasst, bei der auch die Polymerisation durchgeführt werden soll. Die Zugabe der Miniemulsion erfolgt vorzugsweise nach Maßgabe des Fortschritts der Polymerisation. Als wasserlösliches Poly-

saccharid verwendet man vorzugsweise eine abgebaute Stärke, insbesondere eine abgebaute kationische oder eine abgebaute anionische Kartoffelstärke.

Man kann die Polymerisation jedoch auch dadurch initiieren, daß man bei der Herstellung der Miniemulsion vor dem Emulgieren der organischen Phase in die wässrige Phase einen Initiator zu einer der beiden Phasen oder auch zu beiden Phasen zugibt. Wenn man einen Initiator zur organischen Phase gibt, verwendet man vorzugsweise solche Initiatoren, die sich in der organischen Phase lösen, z.B. Laurylperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid. Die Auswahl der Initiatoren richtet sich nach der optimalen Polymerisationstemperatur. Bevorzugt wird jedoch die Zugabe von Initiatoren zur wässrigen Phase. Hierfür verwendet man in der Regel wasserlösliche Starter, z.B. Wasserstoffperoxid oder Redoxsysteme, vorzugsweise aus Wasserstoffperoxid und einem Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure, Aceton-Bisulfit-Addukte oder Natriumsulfit. Die Menge an Initiatoren, die jeweils in einer der beiden oder in beiden Phasen eingesetzt wird, beträgt beispielsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Da die Polymerisation bevorzugt bei relativ niedrigen Temperaturen vorgenommen wird, verwendet man vorzugsweise Redox-Initiatoren. Die Polymerisation kann jedoch auch mit Hilfe energiereicher Strahlen wie UV-Strahlen, initiiert werden.

Die Miniemulsionspolymerisation kann gegebenenfalls zusätzlich in Gegenwart mindestens eines Alkyldiketens durchgeführt werden. Bei dieser Verfahrensvariante geht man von einer organischen Phase aus, die

25 - mindestens ein Alkenylbernsteinsäureanhydrid und mindestens ein Alkyldiketen und
- mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer

30 gelöst enthält, und emulgiert sie in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase, die vorzugsweise mindestens ein wasserlösliches Polysaccharid enthält, mit Hilfe mechanischer Emulgierzweckungen unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm und polymerisiert die Monomeren der Miniemulsion in Gegenwart mindestens eines
35 Polymerisationsinitiators. Man erhält dann feinverteilte Alkenylbernsteinsäureanhydride und Alkylketendimere (AKD) in Form einer in Wasser dispergierten Polymermatrix. Solche wässrigen Polymerdispersionen werden ASA/AKD-Hybride genannt. Sie unterscheiden sich allein aufgrund der Teilchengröße von ASA und AKD in den Polymerdispersionen von den bekannten mit kationischer Stärke stabilisierten ASA-Emulsionen
40 bzw. AKD-Dispersionen. Die Teilchengröße der Alkylketendimeren in den ASA/AKD-Hybriden liegt in dem Bereich der Teilchengröße der ASA-Teilchen, nämlich 50 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 200 nm.

Alkyldiketene (AKD) sind bekannte Verbindungen, die in Form wässriger Dispersionen als Masseleimungsmittel für Papier verwendet werden. Sie werden beispielsweise aus Carbonsäurechloriden durch Chlorwasserstoffabspaltung mit tertiären Aminen hergestellt. Für die Leimung von Papier kommen insbesondere C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketene in Betracht. Solche Verbindungen werden beispielsweise in der WO-A-96/31650, Seite 3, Zeilen 31 bis 46, beschrieben. Von besonderem technischen Interesse sind beispielsweise Stearyldiketen, Oleyldiketen, Palmityldiketen und Behenyldiketen. Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen enthalten gegebenenfalls beispielsweise auf 1 Gewichtstell ASA 0,01 bis 100, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gewichtsteile mindestens eines Alkyldiketens.

Die wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Polysaccharide sind in den erfindungsgemäßen ASA enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen in Mengen von beispielsweise 10 bis 50, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% enthalten. Die erfindungsgemäßen Dispersionen haben einen Polymergehalt von vorzugsweise 20 bis 60, insbesondere von 20 bis 40 Gew.-% und enthalten 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Alkenylbernsteinsäureanhydrids. Die Teilchengröße der dispergierten Polymeren und der emulgierten Alkenylbernsteinsäureanhydride in den erfindungsgemäßen Dispersionen beträgt beispielsweise 50 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 200 nm und liegt meistens in dem Bereich von 50 bis 100 nm.

Die erfindungsgemäßen ASA enthaltenden Dispersionen werden als Leimungsmittel für Papier, als Hydrophobierungsmittel für Leder, natürliche und/oder synthetische Fasern und Textilien verwendet. Sie können sowohl bei der Masseleimung von Papier als auch bei der Oberflächenleimung von Papier eingesetzt werden. Hierbei können jeweils die bei der Papierherstellung üblichen Prozesschemikalien wie Verfestiger, Retentionsmittel, Entwässerungsmittel, Bakterizide und/oder Farbstoffe, in den üblichen Mengen mitverwendet werden. Man kann mit den erfindungsgemäßen Dispersionen sämtliche Papiersorten und Papierprodukte wie Karton und Pappe, leimen. Für die Leimung von Papier und Papierprodukten verwendet man die ASA enthaltenden Dispersionen beispielsweise in Mengen von 0,03 bis 3,0, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion und trockenen Papierstoff.

Eine typische Anwendung für die erfindungsgemäßen Dispersionen ist die Oberflächenleimung von Papier und Papierprodukten. Bei der Oberflächenleimung betragen die angewendeten Mengen der ASA enthaltenden Polymerdispersionen beispielsweise 0,03 bis 3, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion und trockenes Papier. Die damit geleimten Papiere haben gegenüber den Papieren, die allein mit herkömmlichen Alkyldiketendispersio-nen geleimt wurden, den Vorteil, dass sie eine ausgezeichnete Haftung für Toner

auf Papieren haben, die für die Herstellung von Kopien in Kopiergeräten eingesetzt werden. Da Toner auf diesen Papieren hervorragend haften, können sie auch mit Vorteil in Laserdruckern verwendet werden.

5 Sofern sich aus dem Zusammenhang nichts anderes ergibt, bedeuten die Prozentangaben in den Beispielen Gewichtsprozent. Die Teilchengrößen wurden mit einem Coulter N4 Plus Laserbeugungs-Gerät oder alternativ mit einem Coulter 230 LS gemessen.

Beispiel

10

Herstellung einer Miniemulsion

In eine Lösung aus 3,2 g Acrylsäure, 21,4 g einer 15%igen wässrigen Natriumlaurylsulfat-lösung in 347,1 g vollentsalztem Wasser wurde eine Lösung aus 4,8 g Hexadecan, 15 32 g eines C₁₆/C₁₈-Alkenylbernsteinsäureanhydrids in 64 g Styrol und 64 g n-Butylacrylat gegeben. Diese zweiphasige Mischung wurde dann 2 mal bei 300 bar mit einem APV-Gaulin Hochdruck-Homogenisator bei maximal 25°C emulgiert, wobei der pH Wert ca. 3,5 betrug. Der mittlere Tropfendurchmesser der Miniemulsion lag bei 138 nm (gemessen mit einem Coulter N4 Plus Gerät). Der Polydispersitäts-Index lag bei 20 0,11. Diese Emulsion wurde dann sofort für die Herstellung der Dispersion verwendet.

Herstellung einer ASA enthaltenden Polymerdispersion

In einem mit 150 U/min gerührten Reaktor, der ein Fassungsvermögen von 2 l hatte 25 und mit Stickstoff gespült wurde, legte man 222 g Maltodextrin 019S1 (15% wässrig), 1 g einer 40%igen wässrigen Lösung eines Komplexes eines Eisen-II-salzes mit Ethyldiamintetraessigsäure 6 g tert.-Butylhydroperoxid (70% wässrig) und 30 3,7 g einer 5%igen wässrigen Lösung von Rongalit® C (Anlagerungsprodukt von Formaldehyd an Natriumdithionit)

vor und kühlte das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 10°C. Nach 5 Minuten dosierte man gleichzeitig die oben beschriebene Miniemulsion (Zulauf 1) und 69,5 g 35 einer 5%igen wässrigen Lösung von Rongalit C (Zulauf 2) mit der Maßgabe, dass Zulauf 1 nach 15,5 h und Zulauf 2 nach 16 h zugefügt waren, wobei die ersten 2,7 g der Miniemulsion in 10 min, die nächsten 5,4 g der Miniemulsion in weiteren 10 Minuten und 8,1 g der Miniemulsion ebenfalls in 10 Minuten dosiert wurden. Der Rest der Miniemulsion (520,3 g) wurde dann innerhalb von 15 h eindosiert. Während der Polymerisation 40 wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches in dem Bereich von 11-12°C gehalten.

Eine Probe aus dem Ansatz ergab, dass die nichtflüchtigen Anteile bei 19,7 % lagen, was einem Umsatz von > 85% entsprach. Die mittlere Teilchengröße der Polymerdispersion lag bei 127 nm. Zur Vervollständigung der Polymerisation fügte man dann 4 g 10%iges wässriges tert.-Butylhydroperoxid bei 11-12°C zugegeben. Dabei stieg die

5 Temperatur um ca. 1 °C an. Der Peroxid-Test war nach kurzer Zeit negativ.

1/2 Stunde nach Peroxidzugabe erhielt man eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 23% und einer mittleren Teilchengröße von 127 nm. Durch Filtration über ein 125 µm Filter, auf dem kein Rückstand festgestellt werden konnte, erhielt man 820 g einer feinteiligen Dispersion.

10 Die Dispersion wurde als Masseleimungsmittel und als Oberflächenleimungsmittel für Papier getestet. Man erhielt geleimte Papiere mit einem guten Leimungsgrad, der ein einwandfreies Beschreiben mit Tinte und Bedrucken ermöglichte. Die erfindungsge-

15 mäßen Dispersionen weisen gegenüber den herkömmlichen C₁₆/C₁₈-Alkenylbernsteinsäureanhydrid-Leimungsmitteln eine stark verbesserte Lagerstabilität auf. So wirkten beispielsweise die erfindungsgemäßen Dispersionen im Gegensatz zu den bekannten C₁₆/C₁₈-Alkenylbernsteinsäureanhydrid-Dispersionen selbst nach einer 12stündigen Lagerung bei 40°C noch immer leimend.

Patentansprüche

1. Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhältlich sind durch Miniemulsionspolymerisation von hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Alkenylbernsteinsäureanhydriden.
2. Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhältlich sind durch Emulgieren einer organischen Phase, die
 - mindestens ein Alkenylbernsteinsäureanhydrid und
 - mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer
- 15 15. gelöst enthält, in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase mit Hilfe mechanischer Emulgierverfahren unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm, wobei mindestens eine der beiden Phasen zusätzlich einen Radikale bildenden Polymerisationsinitiator enthält oder ein Polymerisationsinitiator zur Miniemulsion zugesetzt wird, und Polymerisieren der Monomeren der Miniemulsion.
- 20 20. 3. Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhältlich sind durch Emulgieren der organischen Phase in der wässrigen Phase zu einer Miniemulsion durch Einwirkung von Ultraschall oder mit Hilfe von Hochdruckhomogenisatoren.
- 25 25. 4. Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase zusätzlich eine nichtpolymerisierbare hydrophobe Verbindung enthält.
- 30 30. 5. Alkenylbernsteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase aus einer Lösung, einer binären oder polynären Mischung und/oder einer Dispersion besteht, die
 - mindestens ein C₁₄- bis C₂₂-Alkenylbernsteinsäureanhydrid,
 - mindestens ein Monomer aus der Gruppe Styrol, Methylstyrol, C₂- bis C₂₈-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, Vinylester von C₁- bis C₁₈-Carbonsäuren, Acrylnitril und Methacrylnitril, und

- mindestens einen Kohlenwasserstoff, einen Alkohol mit 10 bis 24 C-Atomen, hydrophobe Polymere mit Molmassen Mw <10000, Tetraalkylsilane und/oder Mischungen der genannten Verbindungen

5 enthält.

6. Alkenylbersteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Miniemulsionspolymerisation zusätzlich in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Polysaccharids durchgeführt wird.

10

7. Alkenylbersteinsäureanhydride enthaltende wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Miniemulsionspolymerisation zusätzlich in Gegenwart mindestens eines Alkyldiketens durchgeführt wird.

15

8. Verfahren zur Herstellung von Alkenylbersteinsäureanhydride enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen, dadurch gekennzeichnet, dass man hydrophobe Monomere nach Art einer Miniemulsionspolymerisation in Gegenwart mindestens eines Alkenylbersteinsäureanhydrids polymerisiert.

20

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Miniemulsionspolymerisation zusätzlich in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Polysaccharids durchführt.

25

10. Verfahren zur Herstellung von Alkenylbersteinsäureanhydride enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man eine organische Phase, die

30

- mindestens ein Alkenylbersteinsäureanhydrid und
- mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomer

35 gelöst enthält, in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase mit Hilfe mechanischer Emulgierzvorrichtungen unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm emulgiert und die Monomeren der Miniemulsion in Gegenwart mindestens eines wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Polysaccharids und mindestens eines Polymerisationsinitiators polymerisiert.

40 11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Miniemulsion mit einer wässrigen Lösung mischt, die eine wasserlösliche Stärke

enthält und die Mischung in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators bei Temperaturen bis zu 40°C polymerisiert.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Miniemulsion mit einer wässrigen Lösung mischt, die eine abgebaute Stärke gelöst enthält.
- 5 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die Miniemulsion kontinuierlich oder absatzweise in Gegenwart eines wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Polysaccharids polymerisiert.
- 10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation bei einer Temperatur in dem Bereich von -20 bis 40°C durchführt.
- 15 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die Miniemulsionspolymerisation zusätzlich in Gegenwart eines Alkyldiketens durchführt.
- 20 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man eine organische Phase, die
 - mindestens ein Alkenylbersteinsäureanhydrid und mindestens ein Alkyldiketen und
 - mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes hydrophobes Monomergelöst enthält, in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in einer wässrigen Phase, die mindestens ein wasserlösliches Polysaccharid enthält, mit Hilfe mechanischer Emulgierzvorrichtungen unter Bildung einer Miniemulsion mit einer Teilchengröße der emulgierten organischen Phase von höchstens 500 nm emulgiert und die Monomeren der Miniemulsion in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators polymerisiert.
- 30 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliches Polysaccharid eine abgebaute Stärke einsetzt.
- 35 18. Verwendung der Alkenylbersteinsäureanhydride enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 7 als Masse- und Oberflächenleistungsmittel für Papier sowie zur Hydrophobierung von Leder, natürlichen und/oder synthetischen Fasern und Textilien.
- 40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/000308

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D307/60 C08F2/22 C14C11/00 D06M13/10 D21H17/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C C08F C14C D06M D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 125 (P-847), 28 March 1989 (1989-03-28) & JP 63 294557 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 1 December 1988 (1988-12-01) abstract	1-18
Y	US 6 162 328 A (CENISIO ET AL) 19 December 2000 (2000-12-19) column 1, line 16 – line 45 column 1, line 58 – line 60 column 3, line 60 – column 4, line 41 column 6, line 12 – line 51 column 10, line 13 – line 15; claims 7-9	1-18 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May 2005

Date of mailing of the International search report

25/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2260 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seelmann, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000308

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>LANDFESTER K: "POLYREACTIONS IN MINIEMULSIONS" MACROMOLECULAR: RAPID COMMUNICATIONS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, vol. 22, no. 12, 30 August 2001 (2001-08-30), pages 896-936, XP001077169 ISSN: 1022-1336 cited in the application insbesondere Seite 899, Tabellen 1 und 2 (Seite 920), Spalten 3.2.6, 3.3, 3.5, 3.6, 4.3.1, 4.3.4 und 9., Abbildung 9 the whole document</p> <p>-----</p>	8-17
A	<p>EP 0 228 801 A (SEIKO KAGAKU KOGYO CO., LTD; HOKUETSU PAPER MILLS, LTD; NIPPON OIL CO.) 15 July 1987 (1987-07-15) page 1, paragraph 1 page 2, line 14 - line 22 page 4, line 2 - line 7 page 4, line 23 - page 5, line 7 page 6, line 10 - page 7, line 9 page 9, line 23 - line 29 page 10, line 27 - page 11, line 16 page 12, line 14 - line 28 page 14, line 9 - line 24; claims 1,3</p> <p>-----</p>	1-18
Y	<p>EP 0 593 075 A (MITSUBISHI OIL COMPANY, LIMITED) 20 April 1994 (1994-04-20) cited in the application page 1, line 3 - line 4 page 2, line 16 - line 23 page 2, line 46 - line 56; claims 1,3,4; examples</p> <p>-----</p>	1-18
Y,P	<p>DE 102 48 879 A1 (BASF AG) 29 April 2004 (2004-04-29) cited in the application paragraphs '0001!, '0017!, '0021!, '0028!; claims; examples</p> <p>-----</p>	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/000308

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
JP 63294557	A	01-12-1988	NONE			
US 6162328	A	19-12-2000	AU BR CA CN EP ID JP NO PL WO ZA	9793698 A 9812578 A 2305444 A1 1279736 A 1023495 A2 25896 A 2001518575 T 20001662 A 339734 A1 9916973 A2 9808939 A		23-04-1999 15-01-2002 08-04-1999 10-01-2001 02-08-2000 09-11-2000 16-10-2001 29-05-2000 02-01-2001 08-04-1999 30-03-1999
EP 0228801	A	15-07-1987	JP JP DE EP	8006008 B 62119255 A 3676473 D1 0228801 A1		24-01-1996 30-05-1987 07-02-1991 15-07-1987
EP 0593075	A	20-04-1994	JP CA EP US	6128896 A 2108502 A1 0593075 A1 5391225 A		10-05-1994 17-04-1994 20-04-1994 21-02-1995
DE 10248879	A1	29-04-2004	AU WO	2003276081 A1 2004037867 A1		13-05-2004 06-05-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000308

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
 IPK 7 C07D307/60 C08F2/22 C14C11/00 D06M13/10 D21H17/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07C C08F C14C D06M D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 013, Nr. 125 (P-847), 28. März 1989 (1989-03-28) & JP 63 294557 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 1. Dezember 1988 (1988-12-01) Zusammenfassung	1-18
Y	US 6 162 328 A (CENISIO ET AL) 19. Dezember 2000 (2000-12-19) Spalte 1, Zeile 16 – Zeile 45 Spalte 1, Zeile 58 – Zeile 60 Spalte 3, Zeile 60 – Spalte 4, Zeile 41 Spalte 6, Zeile 12 – Zeile 51 Spalte 10, Zeile 13 – Zeile 15; Ansprüche 7-9	1-18
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
18. Mai 2005	25/05/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Seelmann, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000308

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	LANDFESTER K: "POLYREACTIONS IN MINIEMULSIONS" MACROMOLECULAR: RAPID COMMUNICATIONS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, Bd. 22, Nr. 12, 30. August 2001 (2001-08-30), Seiten 896-936, XP001077169 ISSN: 1022-1336 in der Anmeldung erwähnt insbesondere Seite 899, Tabellen 1 und 2 (Seite 920), Spalten 3.2.6, 3.3, 3.5, 3.6, 4.3.1, 4.3.4 und 9., Abbildung 9 das ganze Dokument -----	8-17
A	EP 0 228 801 A (SEIKO KAGAKU KOGYO CO., LTD; HOKUETSU PAPER MILLS, LTD; NIPPON OIL CO.) 15. Juli 1987 (1987-07-15) Seite 1, Absatz 1 Seite 2, Zeile 14 - Zeile 22 Seite 4, Zeile 2 - Zeile 7 Seite 4, Zeile 23 - Seite 5, Zeile 7 Seite 6, Zeile 10 - Seite 7, Zeile 9 Seite 9, Zeile 23 - Zeile 29 Seite 10, Zeile 27 - Seite 11, Zeile 16 Seite 12, Zeile 14 - Zeile 28 Seite 14, Zeile 9 - Zeile 24; Ansprüche 1,3 -----	1-18
Y	EP 0 593 075 A (MITSUBISHI OIL COMPANY, LIMITED) 20. April 1994 (1994-04-20) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 3 - Zeile 4 Seite 2, Zeile 16 - Zeile 23 Seite 2, Zeile 46 - Zeile 56; Ansprüche 1,3,4; Beispiele -----	1-18
Y,P	DE 102 48 879 A1 (BASF AG) 29. April 2004 (2004-04-29) in der Anmeldung erwähnt Absätze '0001!, '0017!, '0021!, '0028!; Ansprüche; Beispiele -----	1-18

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000308

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 63294557	A	01-12-1988		KEINE		
US 6162328	A	19-12-2000		AU 9793698 A	23-04-1999	
				BR 9812578 A	15-01-2002	
				CA 2305444 A1	08-04-1999	
				CN 1279736 A	10-01-2001	
				EP 1023495 A2	02-08-2000	
				ID 25896 A	09-11-2000	
				JP 2001518575 T	16-10-2001	
				NO 20001662 A	29-05-2000	
				PL 339734 A1	02-01-2001	
				WO 9916973 A2	08-04-1999	
				ZA 9808939 A	30-03-1999	
EP 0228801	A	15-07-1987		JP 8006008 B	24-01-1996	
				JP 62119255 A	30-05-1987	
				DE 3676473 D1	07-02-1991	
				EP 0228801 A1	15-07-1987	
EP 0593075	A	20-04-1994		JP 6128896 A	10-05-1994	
				CA 2108502 A1	17-04-1994	
				EP 0593075 A1	20-04-1994	
				US 5391225 A	21-02-1995	
DE 10248879	A1	29-04-2004		AU 2003276081 A1	13-05-2004	
				WO 2004037867 A1	06-05-2004	